

51

Int. Cl. 3:

C 07 C 15/44

C 07 C 7/20

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördeneigentum

DE 29 14 226 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 14 226

21

Aktenzeichen:

P 29 14 226.5

22

Anmeldetag:

9. 4. 79

43

Offenlegungstag:

23. 10. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Destillation leicht polymerisierbarer aromatischer Vinylverbindungen

61

Zusatz zu:

P 28 04 449.7

71

Anmelder:

Cosden Technology, Inc., Wilmington, Del. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Schubert, S., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt und 8000 München

72

Erfinder:

Watson, James M., Big Spring, Tex. (V.St.A.)

copy

ORIGINAL INSPECTED

DATE: 1980.05.05

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Destillation einer leicht polymerisierbaren aromatischen Vinylverbindung unter Verwendung von 2,6-Dinitro-p-cresol als Polymerisationsinhibitor nach Anmeldung P 28 04 449, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) eine Beschickung aus ungereinigter, aromatischer Vinylverbindung in eine Destillationsvorrichtung einführt;
- (b) eine, die Polymerisation wirksam inhibierende Menge an 2,6-Dinitro-p-cresol in diese Destillationsvorrichtung gibt; und
- (c) die Beschickung bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit des Polymerisationsinhibitors destilliert und aus der Destillationsvorrichtung eine hochgradig reine aromatische Vinylverbindung als Überkopfprodukt sowie eine Bodenfraktion mit reduziertem Gehalt an polymerem Material gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhibitor in die Kocherzone der Destillationsvorrichtung eingeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhibitor dem Beschickungsstrom aus aromatischer Vinylverbindung zugesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil der Bodenrückstandsfraktion in die

030043/0184

~~REPRODUCED~~ LAMBERT

BAD ORIGINAL

Destillationsvorrichtung zurückführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als aromatische Vinyilverbindung Styrol verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschickung destilliert wird, indem man in einer Benzol-Toluol-Kolonne die Beschickung in ein Überkopfprodukt aus Benzol und Toluol sowie in eine Bodenfraktion fraktioniert; letztere in einer Äthylbenzol-Kolonne in eine Äthylbenzol-Überkopffraktion und ein verunreinigtes Styrol-Bodenprodukt fraktioniert; und letzteres in einer Styrol-Kolonne in ein Überkopfprodukt aus sehr reinem Styrol und in eine Bodenfraktion fraktioniert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil des sehr reinen Überkopf-Styrolproduktes als Rückfluss in die Styrol-Kolonne zurückführt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bodenfraktion aus der Styrol-Kolonne in eine Styrol enthaltende Überkopffraktion und eine Bodenrückstandsfraktion trennt und die Styrol enthaltende Überkopffraktion in die Styrol-Kolonne zurückführt.

030043/0181

BRUNNEN GMBH

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der in die Destillationsvorrichtung zurückzuführende Teil der Bodenrückstandsfraktion wenigstens in die Äthylbenzol-Kolonne zurückgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der in die Äthylbenzol-Kolonne zurückzuführende Teil der Bodenrückstandsfraktion mit der Beschickung für diese Kolonne vermischt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der in die Destillationsvorrichtung zurückzuführende Teil der Bodenrückstandsfraktion auch in die Benzol-Toluol-Kolonne zurückgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsinhibitor in die Destillationsvorrichtung eingeführt wird, indem man ihn in die Benzol-Toluol-Kolonne gibt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsinhibitor kontinuierlich in die Benzol-Toluol-Kolonne eingeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Vinylverbindung unter Vakuumdestillationsbedingungen destilliert wird.

030043/0181

BAD ORIGINAL

15. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhibitor in einer Menge von etwa 50 bis 3000 Ge.-Teilen pro Million Gew.-Teile der aromatischen Vinylverbindung verwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhibitor in einer Menge von etwa 100 bis 600 Gew.-Teilen pro Million Gew.-Teile Styrol verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschickung destilliert wird, indem man sie in einer ersten Fraktionierkolonne in eine Überkopffraktion aus Benzol, Toluol und Äthylbenzol sowie einen verunreinigten Styrol-Bodenrückstand trennt; in einer zweiten Fraktionierkolonne die Überkopffraktion in einen Benzol-Toluol-Strom und einen Äthylbenzol-Strom trennt; und in einer Styrol-Kolonne den verunreinigten Styrol-Bodenrückstand in ein Überkopffprodukt aus sehr reinem Styrol und in eine Bodenfraktion trennt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Bodenfraktion aus der Styrol-Kolonne in eine Styrol enthaltende Überkopffraktion und eine Bodenrückstandsfraktion trennt und die Styrol enthaltende Überkopffraktion in die Styrol-Kolonne zurückführt.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der in die Destillationsvorrichtung zurückzuführende Teil der

030043/0181

BAD ORIGINAL

Bodenrückstandsfraction in die erste Fraktionierkolonne zurückgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsinhibitor in die Destillationsvorrichtung eingeführt wird, indem man ihn in die erste Fraktionierkolonne gibt.

21. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, bestehend aus:

- (a) einer ersten Fraktionierkolonne (5) mit daran angeschlossenenem Kocher (7), um den Boden der Kolonne auf der erforderlichen Temperatur zu halten; einer Beschickungsleitung (1) zur Einführung der aromatischen Vinylverbindung, und Leitungen (9, 11) zur Gewinnung eines Überkopfproduktes und einer Bodenfraktion aus dieser Kolonne;
- (b) Mitteln (3) zum Einführen des Polymerisationsinhibitors in die Bodenfraktion der ersten Fraktionierkolonne;
- (c) einer zweiten Fraktionierkolonne (13) mit daran angeschlossenen Kochern (15), einer Beschickungsleitung (11) zur Einführung der Bodenfraktion aus der ersten Kolonne und Leitungen (17, 19) zur Gewinnung eines Überkopfproduktes und einer Bodenfraktion;
- (d) einer dritten Fraktionierkolonne (25) mit daran angeschlossenenem Kocher (39), einer Beschickungsleitung (19) zur Einführung der Bodenfraktion aus der zweiten Kolonne in die

030043/0181

JANUARY 1970

dritte Kolonne, und Mitteln (27) zur Gewinnung eines Überkopfproduktes aus sehr reiner aromatischer Vinylverbindung und einer Bodenfraktion;

- (e) einer mit der dritten Fraktionierkolonne verbundenen Blitz-Verdampfungskammer (41), über die die aromatische Vinylverbindung aus der Bodenfraktion der dritten Kolonne entfernt und wieder in die dritte Kolonne zurückgeführt wird;
- (f) Mitteln (43,47) zur Rückführung eines Teils der Bodenfraktion aus der Blitz-Verdampfungskammer (41) in die zweite Kolonne (13).

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie Mittel zum Zurückführen eines Teils der Bodenfraktion aus der Blitz-Stripppzone in die erste Fraktionierkolonne enthält.

23. Vorrichtung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Rückfluss-Sammelbehälter (29) aufweist, der mit der Produkt-Leitung (27) der dritten Kolonne (25) verbunden ist und das gereinigte aromatische Vinylprodukt aufnimmt sowie einen Teil desselben als Rückfluss in die dritte Kolonne zurückführt.

24. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, bestehend aus:

- (a) einer ersten Fraktionierkolonne (63) mit Kochern (67), um den Boden der Kolonne auf der erforderlichen Temperatur

- zu halten, Beschickungsleitungen (61) zur Einführung einer aromatischen Vinylverbindung, und Leitungen (71,81) zur Gewinnung eines Überkopfproduktes und einer Bodenfraktion;
- (b) einer Leitung (65) zur Einführung des Polymerisationsinhibitors in die Böden der ersten Kolonne (63);
 - (c) einer zweiten Fraktionierkolonne (73), die das Überkopfprodukt aus der ersten Kolonne zur weiteren Destillation aufnimmt und mit Kocher (75) sowie mit Leitungen (77, 79) zur Gewinnung der Überkopf- bzw. Bodenprodukte versehen ist;
 - (d) einer dritten Fraktionierkolonne (87) mit Kocher (89), einer Beschickungsleitung (81) zum Transport der Bodenfraktion aus der ersten Kolonne in die dritte Kolonne, und Mitteln (91) zur Gewinnung eines Überkopfproduktes aus sehr reiner aromatischer Vinylverbindung und einer Bodenfraktion;
 - (e) einer mit der dritten Fraktionierkolonne (87) verbundenen Blitz-Verdampfungskammer (101), durch die die aromatische Vinylverbindung aus der Bodenfraktion der dritten Kolonne entfernt und wieder in die dritte Kolonne zurückgeführt wird; und
 - (f) Mitteln (109) zur Rückführung eines Teils der Bodenfraktion aus der Blitz-Verdampfungskammer in die erste Kolonne (63).

25. Vorrichtung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Rückfluss-Sammelbehälter (98) aufweist, der

030043/0181

BAD ORIGINAL

2914226

- ~~32~~ -
8

mit der Leitung (91) der dritten Kolonne (87) verbunden ist,
die gereinigte aromatische Vinylverbindung aufnimmt und einen
Teil derselben als Rückfluss in die dritte Kolonne zurück-
führt.

030043/0181

PATENTANWALTE

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GUDEL

TELEFON: (089) 335024
335025SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40COS. 346 A

SK/Eh

Cosden Technology Inc.

100 West 10th Street

Wilmington, Del. / U S A

Verfahren zur Destillation leicht polymerisierbarer
aromatischer Vinylverbindungen
(Zusatz zu P 28 04 449)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Destillation leicht polymerisierbarer aromatischer Vinylverbindungen. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren, bei dem Styrol, substituiertes Styrol, Divinylbenzole und Polyvinylbenzole erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, z.B. bei der Destillation, wodurch die Menge der während der Destillation polymerisierten Materialien über eine längere Zeit herabgesetzt wird.

Es ist bekannt, dass aromatische Vinylverbindungen, wie monomeres Styrol, niedrig-alkyliertes Styrol, z.B. α -Methylstyrol, und Divinylbenzol, leicht polymerisieren und dass sich die Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Da

030043/0181

durch übliche Industrieverfahren hergestelltes Styrol und Divinylbenzol Verunreinigungen enthalten, müssen diese Verbindungen Abtrennungs- und Reinigungsverfahren unterworfen werden, um für die meisten industriellen Verwendungsarten geeignet zu sein. Diese Trennung und Reinigung erfolgt gewöhnlich durch Destillation.

Um eine Polymerisation bei den zur Destillation aromatischer Vinylverbindungen notwendigen Bedingungen zu vermeiden, sind bei den bisher bekannten Destillationsverfahren verschiedene Arten von Polymerisationsinhibitoren verwendet worden. Übliche Inhibitoren für die Polymerisation von Vinylaromaten unter Destillationsbedingungen sind z.B. 4-tert.-Butylbrenzkatechin (TBC) und Hydrochinon. Es wird jedoch bevorzugt, die Vinylaromaten durch Vakuumdestillationsverfahren zu reinigen, wodurch diese üblichen Inhibitoren ungeeignet werden, da sie nur in Anwesenheit von Sauerstoff wirksam sind. Der Sauerstoff-Teildruck in einer Vakuumdestillationskolonne ist zu gering, als dass die üblichen Inhibitoren wirken könnten. Schwefel ist wahrscheinlich der am häufigsten bei der Polymerisation von Vinylaromaten unter Destillationsbedingungen eingesetzte Inhibitor, da er auch in Abwesenheit von Sauerstoff eine wirksame Inhibierung ergibt. Obwohl Schwefel ein recht wirksamer Inhibitor ist, hat seine Verwendung in Destillationsverfahren einen entscheidenden Nachteil, da nämlich im Kohlenbodensatz der Destillationskolonne ein wertloses Abfallmaterial gebildet wird, das stark mit Schwefel verunreinigt ist. Die Beseitigung dieses Abfallmaterials führt zu erheblichen Umweltverschmutzungs-

030043/0181

BAD ORIGINAL

problemen, die nur dadurch etwas abgeschwächt werden können, dass man -- wie in US-PS 3 629 076 beschrieben -- den Schwefel aus dem Destillationsschlamm extrahiert und in das Destillationssystem zurückführt. Dieses Verfahren erfordert jedoch eine kostspielige Methanol-Extraktionsstufe.

Obgleich viele Verbindungen zum Inhibieren der Polymerisation aromatischer Vinylverbindungen unter unterschiedlichen Bedingungen, z.B. bei der Lagerung, bei anderen Reinigungsverfahren etc., geeignet sind, haben sich aus zahlreichen Gründen, die im Hinblick auf die divergierenden und unvorhersehbaren Ergebnisse nicht ganz verstanden werden, nur äusserst wenige dieser Verbindungen als geeignet erwiesen für die Inhibierung der Polymerisation von Vinylaromaten unter Destillationsbedingungen, insbesondere unter Vakuumdestillationsbedingungen. Weiterhin zeigte sich, dass bestimmte Verbindungen, die sich zur Inhibierung der Polymerisation einer Art von aromatischer Vinylverbindungen, z.B. Styrol, eignen, als Polymerisationsinhibitoren für andere Arten aromatischer Vinylverbindungen, wie z.B. Divinylbenzol, praktisch unwirksam sind. Eine begrenzte Anzahl von Nitrosoverbindungen konnte die Polymerisation von monomerem Styrol unter Destillationsbedingungen inhibieren. So sind z.B. N-Nitrosophenylhydroxylamin und p-Nitroso-N,N-dimethylanilin relativ wirksame Inhibitoren für die Destillation von Styrol, obwohl sie in monomerem Styrol nicht besonders löslich sind. Andererseits hat sich das N-Nitrosodiphenylamin gemäss US-PS 3 816 265 als besonders wirksamer Polymerisationsinhibitor unter Vakuumdestillationsbedin-

030043/0181

gungen für sowohl Styrol wie auch Divinylbenzol erwiesen, und das N-Nitrosomethylanilin der US-Anmeldung Ser. No. 288 138 ist ein ausgezeichneter Polymerisationsinhibitor für Styrol unter Vakuumdestillationsbedingungen. Eines der wirksamsten bekannten Inhibitorsystem für Divinylbenzol besteht aus einer Mischung von Schwefel und N-Nitrosophenylhydroxylamin. Neben den Nitroidverbindungen hat sich auch m-Nitro-p-cresol als wirksamer Inhibitor gezeigt. Die Verwendung dieser Verbindung wird in der US-Anmeldung Ser. No. 749 406 beschrieben.

Bei einem typischen Destillationsverfahren für aromatische Vinylverbindungen unter Verwendung eines Polymerisationsinhibitors wird die zu destillierende Mischung der Vinylaromaten im allgemeinen mit dem chemischen Polymerisationsinhibitor in Berührung gebracht, bevor sie in der Destillationsvorrichtung den Destillationsbedingungen unterworfen wird. Es ist auch heute noch ein entscheidendes Problem, dass die in der Destillationsvorrichtung und im daraus gewonnenen, hochgradig reinen Produkt gebildete Menge an Polymerisat wesentlich höher als erwünscht ist und dass gelegentlich in der Destillationsvorrichtung eine vollständige Polymerisation stattfindet. So erhält man z.B. bei der Destillation von rohem Divinylbenzol (eine Divinylbenzole, Diäthylbenzole und Monovinylbenzole enthaltende Mischung) zur Bildung von hochgradig reinen Divinylbenzolen selbst bei Inhibierung mit Schwefel und TBC ein Divinylbenzolprodukt, das wesentliche Mengen an Polymerisat enthält, die sich nur schwer vom Produkt trennen lassen und die Endverwendung dieser Divinylbenzole beeinträchtigen. Ausserdem ist das vom

030043/0181

Boden oder aus der Kocherzone der Destillationsvorrichtung entfernte Material, ein stark umweltverschmutzender, schwefelhaltiger Abfall, der beseitigt werden muss.

Es besteht somit ein Bedarf an neuen Polymerisationsinhibitoren für Styrol und Vinylbenzole, die für erhöhte, z.B. unter Destillationsbedingungen, insbesondere Vakuumdestillationsbedingungen, auftretende Temperaturen geeignet sind und nicht die obengenannten Nachteile aufweisen.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens, durch das die Polymerisation von leicht polymerisierbaren aromatischen Vinylverbindungen während der Destillation inhibiert wird.

Weiterhin soll ein neues und verbessertes Verfahren zur Destillation von leicht polymerisierbaren, aromatischen Vinylverbindungen geschaffen werden, das zu einer höheren Ausbeute an hochgradig reinen, ungesättigten aromatischen Vinylverbindungen und gleichzeitig zur Bildung einer geringeren Menge an unerwünschten Nebenprodukten führt.

Durch das erfindungsgemäße, neue und verbesserte Verfahren zur Destillation von aromatischen Vinylverbindungen soll in der Destillationsvorrichtung erheblich weniger polymerisiertes Material anfallen, die Bildung von stark umweltverschmutzenden, verunreinigten Boden- oder Kocherrückständen vermieden werden,

030043/0181

BAD ORIGINAL

und die Destillationsvorrichtung ohne Verminderung der Wirksamkeit mit erhöhter Durchsatzgeschwindigkeit betrieben werden können. Alle genannten Vorteile sollen in einem Vakuumdestillationsverfahren verwirklicht werden.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines neuen und verbesserten Polymerisationsinhibitor-Systems zur Verwendung bei den erhöhten, für die Destillation von aromatischen Vinylverbindungen erforderlichen Temperaturen.

Schliesslich sollen ein Destillationsverfahren und eine Vorrichtung zur Verwendung mit dem erfindungsgemässen Polymerisationsinhibitor geschaffen werden, durch die die Wirksamkeit des Inhibitors maximal gesteigert wird.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Destillation einer leicht polymerisierbaren, aromatischen Vinylverbindung wird die aromatische Vinylverbindung in Anwesenheit von 2,6-Dinitro-p-cresol als Inhibitor den für die Destillation erforderlichen erhöhten Temperaturen ausgesetzt.

Erfindungsgemäss wird der 2,6-Dinitro-p-cresol-Inhibitor einfach in das Destillationssystem eingeführt, indem er entweder in den Kocher der Destillationsvorrichtung gegeben oder der einströmenden, zu reinigenden aromatischen Vinylverbindung zugesetzt wird. Die zur wirksamen Inhibierung der Polymerisation der aromatischen Vinylverbindung notwendige Inhibitormenge kann über einen weiten Bereich variieren und hängt von verschie-

030043/0181

BAD ORIGINAL

denen Faktoren des Destillationsverfahrens ab, z.B. Temperatur, Rückflussverhältnis, Druck, Verweilzeit und dgl. Es wurde jedoch gefunden, dass im allgemeinen eine Inhibitormenge von etwa 50 bis etwa 3000 ppm ausreicht, um die Polymerisation von aromatischen Vinylverbindungen unter normalen Destillationsbedingungen (105°C und mehr) zu inhibieren.

Weiterhin kann der 2,6-Dinitro-p-cresol-Inhibitor in allen Fällen angewendet werden, in denen die aromatische Vinylverbindung höheren Temperaturen ausgesetzt wird. Muss z.B. ein Destillationsverfahren kurzfristig unterbrochen werden und verbleibt keine Zeit, die Vinylaromaten erneut auf Zimmertemperatur zu bringen, so ist die vorliegende Erfindung besonders geeignet, eine Polymerisation der Vinylaromaten in dem Destillationstrakt zu verhindern.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung befasst sich mit einem Destillationsverfahren und einer Vorrichtung zur Verwendung mit dem erfindungsgemässen 2,6-Dinitro-p-cresol-Inhibitor. Gemäss diesem Verfahren wird eine Beschickung aus unreiner aromatischer Vinylverbindung in eine Destillationsvorrichtung geführt, eine die Polymerisation wirksam inhibierende Menge von 2,6-Dinitro-p-cresol zugesetzt und die Beschickung in Anwesenheit des 2,6-Dinitro-p-cresol-Inhibitors bei den erforderlichen, erhöhten Temperaturen destilliert, wodurch als Überkopf-Produkt eine sehr reine aromatische Vinylverbindung und ausserdem eine Bodenrückstandsfraktion mit reduziertem Gehalt an polymerem Material erhalten werden. Bei der bevorzugten

030043/0181

BAD ORIGINAL

Ausführungsform besteht die aromatische Vinylverbindung vorzugsweise aus Styrol und wird in einer Destillationsanlage destilliert, die eine Benzol-Toluol-Kolonne, eine Äthylbenzol-Kolonne und eine Styrol-Kolonne umfasst; es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das erfindungsgemässe Destillationsverfahren ebenso vorteilhaft für andere aromatische Vinylverbindungen und mit anderen, dem Fachmann bekannten Destillationsvorrichtungen angewendet werden kann.

Gemäss der bevorzugten Ausführungsform wird das 2,6-Dinitro-p-cresol in die untere Zone bzw. den Kocher der Destillationsvorrichtung gegeben oder mit der Styrolbeschickung vermischt, um eine optimale Inhibitor-Verteilung innerhalb des Destillationssystems zu erhalten, denn es wurde gefunden, dass der Schutz vor Polymerisation besonders gut ist, wenn in jeder Kolonne der Inhibitor im gleichen Verhältnis verteilt ist wie das dort befindliche Styrol. Da 2,6-Dinitro-p-cresol (nachstehend als DNPC bezeichnet) flüchtig ist, erhält man einen optimalen Inhibitorschutz durch Einführung des DNPC in die genannte Zone. Um Inhibitor zu sparen und dadurch die Verfahrenskosten herabzusetzen, wird vorzugsweise wenigstens ein Teil des während der Destillation entstandenen Teers in wenigstens eine Rückführungskolonne der Destillationsvorrichtung zurückgeführt, denn es hat sich gezeigt, dass dieser Teer erhebliche Mengen an wiederverwendbarem DNPC enthält.

Durch Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens lässt sich das Ausmass der in der Destillationsvorrichtung stattfindenden

030043/0181

BAD ORIGINAL

Polymerisation im Vergleich zu den bisher üblichen Verfahren wesentlich reduzieren. Ausserdem nimmt die Menge an gewünschtem Destillationsprodukt im gleichen Maße zu, wie die Menge an gebildetem Polymerisat abnimmt. Schliesslich kann das sich am Boden oder in der Kocherzone der Destillationsvorrichtung ansammelnde Material z.B. wegen seines Brennstoffwertes oder zur Weiterverarbeitung erneut verwendet werden, und dies ist ein deutlicher Vorzug gegenüber bekannten, unter Verwendung von Schwefel als Polymerisationsinhibitor durchgeführten Verfahren, bei denen in der Kocherzone ein stark umweltverschmutzendes Abfall-material gebildet wird.

Weitere Ziele, Merkmale und Vorzüge der vorliegenden Erfindung werden durch die nachfolgende Beschreibung im Zusammenhang mit den beiliegenden Zeichnungen deutlich; in diesen Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Ausführungsform des erfindungsgemässen Destillationsverfahrens, das in einer typischen Destillationsanlage durchgeführt wird, die drei Kolonnen umfasst, nämlich eine erste Fraktionier-Kolonne, eine Rückführungskolonne und eine Endverarbeitungs-kolonne; und

Fig. 2 eine schematische Darstellung des erfindungsgemässen Destillationsverfahrens bei Anwendung einer üblichen Destillationsanlage, bei der rohe, aromatische Vinylverbindungen unmittelbar in die Rückführungskolonne gegeben und die niedrigsiedenden Komponenten als eine Überkopf-Fraktion entfernt und anschliessend in einer Nebenkolonne getrennt werden.

030043/0181

JANUARY 1968

Das erfindungsgemäße Destillationsverfahren verwendet 2,6-Dinitro-p-cresol als Polymerisationsinhibitor bei der Destillation von aromatischen Vinylverbindungen. Gewöhnlich erfolgt die Destillation unter reduziertem Druck, z.B. als Vakuumdestillation, und es ist ein entscheidender Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass die Verwendung von Schwefel in dem Destillationssystem vermieden werden kann.

Das erfindungsgemäße Destillationsverfahren eignet sich praktisch für jede Art von Abtrennung einer leicht polymerisierbaren, aromatischen Vinylverbindung aus einer Mischung, bei der die aromatische Vinylverbindung Temperaturen von mehr als Zimmertemperatur ausgesetzt wird. Überraschenderweise hat sich das erfindungsgemäße Verfahren als besonders geeignet für Vakuumdestillationen erwiesen, die bevorzugt zur Trennung instabiler, organischer Flüssigkeitsmischungen angewendet werden. Am besten geeignet ist das erfindungsgemäße Destillationsverfahren für eine Destillationsmischung, die eine aromatische Vinylverbindung aus der Gruppe von Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzolen und Polyvinylbenzolen enthält. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Destillation von rohem Divinylbenzol oder rohem Styrol unter Vakuumdestillationsbedingungen angewendet.

Die Menge an zugesetztem Polymerisationsinhibitor kann in Abhängigkeit von den Destillationsbedingungen stark variieren. Im allgemeinen ist der Stabilisierungsgrad proportional zur Menge an zugesetztem Inhibitor. Es wurde gefunden, dass im

030043/0181

allgemeinen Inhibitorkonzentrationen von etwa 50 bis etwa 3000 ppm (Gew.) bei dem erfindungsgemässen Verfahren zufriedenstellende Ergebnisse liefern, die hauptsächlich von der Temperatur der Destillationsmischung und dem gewünschten Inhibierungsgrad abhängen. Häufiger wird der erfindungsgemässe Inhibitor jedoch in Konzentrationen von 100 bis 1000 ppm eingesetzt.

Während der Vakuumdestillation der Divinylbenzol und Styrol enthaltenden Mischungen wird die Temperatur des Kochers vorzugsweise auf etwa 65° bis etwa 121°C gehalten, indem man den Kocherdruck auf etwa 30 bis 400 mm Hg einstellt. Unter diesen Bedingungen sind in einer Destillationsvorrichtung, deren Destillationszone etwa 50 bis 100 Destillationsstufen enthält, Inhibitorkonzentrationen von etwa 100 bis 2000 ppm (Gew.) zweckmässig, während bei der Styroldestillation Konzentrationen von etwa 100 bis 1000 ppm, insbesondere 200 bis 600 ppm (Gew.), und bei der Divinylbenzoldestillation Konzentrationen zwischen etwa 200 und 1000 ppm (Gew.) bevorzugt werden. Die obigen Bereiche basieren auf Destillationstemperaturen zwischen 65° und 121°C und Verweilzeiten von etwa 2 bis 4 Stunden. Selbstverständlich können in den unteren Bereichen von Temperatur und Verweilzeit geringere Mengen an Inhibitor eingesetzt werden. Das Arbeiten mit grösseren Inhibitormengen als den obengenannten ist ebenfalls möglich, aber die dadurch erzielten Vorteile sind nicht wesentlich und werden durch die erhöhten Kosten aufgehoben.

030043/0181

BAD ORIGINAL

Der erfindungsgemässe Polymerisationsinhibitor kann in die Destillationsvorrichtung in jeder beliebigen Weise eingeführt werden, die eine wirksame Verteilung innerhalb der gesamten Vorrichtung gewährleistet. Typisch und besonders zweckmässig ist es, die erforderliche Menge an Inhibitor einfach in die Kocherzone der Destillationskolonne zu geben, obwohl gleichwertige Ergebnisse erzielt werden können, indem man den Inhibitor der heissen, einströmenden aromatischen Vinylverbindung zusetzt. Weiterhin kann der Inhibitor sowohl in den Kocher wie auch direkt in die Destillationskolonne gegeben werden. Jede und/oder beide Zugabemöglichkeiten sorgen für eine Verteilung des Inhibitors in der aromatischen Vinylverbindung innerhalb des Destillationssystems in einer für eine wirksame Inhibierung der Polymerisation ausreichenden Menge.

Da sich der Inhibitor während der Destillation allmählich erschöpft, muss man im allgemeinen die entsprechende Menge an Inhibitor in der Destillationsvorrichtung aufrechterhalten, indem man im Verlauf der Destillation weiteren Inhibitor zusetzt. Diese Zugabe erfolgt entweder in praktisch kontinuierlicher Weise oder intermittierend. Es spielt keine besondere Rolle, in welcher Weise die erforderliche Inhibitorkonzentration aufrechterhalten wird, solange die benötigte Mindestmenge an Inhibitor nicht unterschritten wird.

Um die allmähliche Erschöpfung des Inhibitors während der Destillation und somit auch die hierdurch verursachten Kosten möglichst gering zu halten, kann man einen Teil des Destillationsrückstandes oder Teers in das Destillationssystem zurückführen. Es wurde gefunden, dass der Destillationsrückstand beträchtliche Menge an DNPC-Inhibitor enthält, der in dem Destillationssystem erneut verwendet werden kann, wodurch geringere Mengen an zusätzlichem Inhibitor benötigt werden. Ausserdem kann durch Rückführung eines Teils des Teers die Inhibitormenge in dem Destillationssystem beträchtlich gesteigert und dadurch der Schutz gegenüber Polymerisation verbessert werden.

Der Teer kann an jedem beliebigen Punkt in das Destillationssystem zurückgeführt werden. In einer typischen Destillationsanlage, die aus einer ersten Fraktionierkolonne, einer Rückführungskolonne und einer Endverarbeitungskolonne besteht, hat sich jedoch ein ausreichender Inhibitorschutz in der Rückführungskolonne als entscheidend erwiesen für die Ausschaltung von thermischem Polymerisat, da die hohen Destillationstemperaturen, die erforderlich sind, um eine entsprechende Fraktionierung der dort zu trennenden Verbindungen mit ähnlichem Siedepunkt zu erzielen, dazu führen, dass ein wesentlicher Teil des in dem gesamten Destillationssystem gebildeten thermischen Polymerisats in dieser Kolonne entstehen. Bei üblichen Verfahren werden etwa 80 % des insgesamt anfallenden thermischen Polymerisats in der Rückführungskolonne gebildet. Daher wird bei der bevorzugten Ausführungsform die zurückzuführende Menge

an Teer zumindest in die Rückführungskolonne und vorzugsweise in den unteren Bereich der Rückführungskolonne geleitet, um dort eine ausreichende Menge an DNPC in der aromatischen Vinylverbindung in dieser Kolonne zu bewirken. Gegebenenfalls können weitere Teermengen an anderen Stellen in das Destillationssystem zurückgeführt werden, z.B. in die erste Fraktionierkolonne.

Eine zweckmässige Massnahme zur Rückführung des Teers in das Destillationssystem besteht darin, dass man den Teer der einströmenden Beschickung aus aromatischer Vinylverbindung oder DNPC-Inhibitor zusetzt. Die Menge an zurückgeführtem Teer im Verhältnis zur Menge der Beschickung kann beliebig gewählt werden. Grössere Mengen an zurückgeführtem Teer erhöhen die DNPC-Konzentration in dem Destillationssystem. Ausserdem erhöhen sie jedoch das Volumen der Bodenrückstände, was notwendigerweise zu einer gewissen Beschränkung der Teer-Rückführung führen muss.

Die Fig. 1 der beiliegenden Zeichnungen erläutert die Anwendung des erfindungsgemässen Destillationsverfahrens mit einer üblichen Styrol-Destillationsanlage, die aus einer Benzol-Toluol-Fraktionierkolonne 5 (in der Industrie als B-T-Kolonne bekannt), einer Äthylbenzol- oder Rückführungskolonne 13 und einer Styrol- oder Endverarbeitungskolonne 25 besteht; es wird jedoch darauf hingewiesen, dass die verfahrenstechnischen Massnahmen der vorliegenden Erfindung nach geringfügiger Modifizierung auch

sehr gut geeignet sind für Destillationsvorrichtungen, die zur Reinigung anderer aromatischer Vinylverbindungen verwendet werden. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, wird die erhitzte Beschickung aus rohem Styrol durch Beschickungsleitung 1 in den mittleren Teil der B-T-Kolonne 5 geführt. Die B-T-Kolonne 5 kann von beliebiger, bekannter Konstruktion sein und eine entsprechende Anzahl von Vorrichtungen für den Flüssigkeits-Dampf-Kontakt enthalten, z.B. Glockenböden, perforierte Böden, Ventilböden oder dgl. Im allgemeinen weist die Kolonne 5 weniger als 40 Destillationsböden auf, und ihre Wärmeversorgung erfolgt durch eine geeignete Heizvorrichtung bezw. den Kocher 7.

Obgleich der grösste Teil des thermischen Polymerisates in der Äthylbenzol- oder Rückführungskolonne 13 gebildet wird, entsteht eine kleine, aber wesentliche Menge des gesamten thermischen Polymerisates in der B-T-Kolonne 5. Daher wird auch in dieser Kolonne ein Polymerisationsinhibitor benötigt. Dieser DNPC-Inhibitor kann als getrennter Strom durch Leitung 3 in die B-T-Kolonne 5 geleitet oder der durch Leitung 1 einströmenden Styrolbeschickung zugesetzt werden. Wird der DNPC-Polymerisationsinhibitor als getrennter Strom in die B-T-Kolonne 5 geführt, so wird das DNPC vorzugsweise in einem flüchtigen, aromatischen Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel gelöst. Dieses flüchtige, aromatische Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel kann jeder geeignete, flüchtige, aromatische Kohlenwasserstoff sein, in dem der DNPC-Polymerisationsinhibitor löslich ist, z.B. Benzol, Toluol, Äthylbenzol oder Styrol selbst. Vorzugsweise besteht das flüchtige, aromatische Verdünnungsmittel aus

030043/0181

BAD ORIGINAL

Styrol. Die Verwendung eines solchen Verdünnungsmittels erlaubt die leichte Verteilung des DNPC-Inhibitors im Styrol in einer an diesem Punkt der Kolonne gewünschten Menge. Im allgemeinen wird eine wirksame Polymerisationsinhibierung erzielt, wenn in der gesamten polymerisierbaren aromatischen Vinylverbindung eine ausreichende Menge an Inhibitor gelöst ist.

Unter den, in Kolonne 5 herrschenden Destillationsbedingungen wird ein Überkopfstrom aus Benzol und Toluol durch Leitung 9 aus der Kolonne abgezogen. Diese niedrig-siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe werden anschliessend kondensiert und zur weiteren Verwendung in einen Lagerbehälter geleitet. Das Bodenprodukt in der B-T-Kolonne, das Styrol, Äthylbenzol, Inhibitor und Teer enthält, dient als Beschickung für die Rückführungs- oder Äthylbenzol-Kolonne 13 und wird über Leitung 11 und Pumpe 12 in den mittleren Teil dieser Kolonne geführt. Um die Viskosität des Bodenproduktes aus der B-T-Kolonne zu reduzieren, kann ein nicht-flüchtiges Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel durch Leitung 10 zuerst in die Leitung 11 und über diese in die Rückführungskolonne 13 eingeführt werden. Hierfür eignet sich jedes nicht-flüchtige Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel, das löslich und ausreichend höher-siedend als Styrol ist, so dass es durch Fraktionieren leicht abgetrennt werden kann. Beispiele für solche Materialien sind Isopropylbenzol, Butylbenzol und Xylol-Rückstände. Das bevorzugte, nicht-flüchtige Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel ist jedoch ein Polyäthylbenzol-Rückstand. Die Äthylbenzol- oder Rückführungskolonne 13 kann beliebig konstruiert sein und 40 bis 100 Böden enthalten.

Bevorzugt wird jedoch eine Kolonne in Parallel-Bauweise, d.h. eine Kolonne mit zwei parallel nach unten verlaufenden Destillationswegen, die ausserdem eine grosse Anzahl von Böden, d.h.z.B. 72 Böden, enthält, damit das ähnliche siedende Styrol und Äthylbenzol gut voneinander getrennt werden können. Das Bodenprodukt aus B-T-Kolonne 5 wird vorzugsweise in den mittleren Teil der Rückführungskolonne 13 geführt. Als Inhibitor in der Rückführungs- oder Äthylbenzol-Kolonne 13 wirkt das DNPC, das sich in dem, aus der B-T-Kolonne eingeführten Bodenprodukt befindet. Ausserdem wird vorzugsweise die Inhibitormenge in Kolonne 13 dadurch ergänzt, dass man -- wie weiter unten näher beschrieben -- Teer zurückführt. Jede Seite der Destillationskolonne 13 ist ebenfalls mit einem Kocher 15 versehen.

Das Äthylbenzol-Überkopfprodukt aus Rückführungskolonne 13 wird durch Leitung 17 abgezogen und anschliessend zur Weiterverwendung in einer Äthylbenzol-Dehydrierungsvorrichtung kondensiert. Der Bodensatz der Rückführungskolonne, der aus Styrol, Inhibitor, dem gegebenenfalls mitverwendeten Polyäthylbenzol-Verdünnungsmittel und Teer besteht, wird über Leitung 19 aus der Kocherzone der Rückführungskolonne 13 abgezogen und über Pumpe 21 und Leitung 19 in den mittleren Teil der Styrol- oder Endverarbeitungskolonne 25 eingespeist. Falls erwünscht, kann das Bodenprodukt auch durch Leitung 23 in den unteren Teil der Kolonne 25 geführt werden.

Die Endverarbeitungs- oder Styrol-Kolonne 25 kann in geeigneter, bekannter Weise konstruiert sein. Eine typische Kolonne enthält z.B. etwa 24 Destillationsböden. Sie wird durch einen Kocher 39, vorzugsweise einen Schnellkocher* mit Wärme versorgt. Wegen der hohen Viskosität des Bodenprodukts in der Styrolkolonne wird vorzugsweise eine Pumpe 37 angewendet, um dieses durch den Kocher 39 und in die Styrol-Kolonne 25 strömen zu lassen. Im allgemeinen reicht der DNPC-Inhibitor in der Beschickung aus, um die Polymerisation in dieser Kolonne zu inhibieren. Da jedoch der Inhibitor im Laufe der Zeit aus dem Destillationssystem entfernt wird, gibt man, um einen ausreichenden Inhibitorschutz innerhalb der gesamten Destillationsanlage sicherzustellen, vorzugsweise kontinuierlich DNPC-Inhibitor über Leitung 3 oder in Mischung mit der rohen Styrolbeschickung über Leitung 1 zu und führt einen Teil des Teers wenigstens in die Äthylbenzol-Kolonne 13 zurück, um auf diese Weise die Menge an DNPC in dem System zu ergänzen. Üblicherweise wird ausserdem über Leitung 31 tert.-Butylkatechin (TBC) mit dem hochgradig reinen Styrol-Überkopfprodukt im Rückfluss-Sammelbehälter 29 vermischt, und ein Teil dieser Mischung wird als Rückfluss durch Leitung 33 in die Styrol-Kolonne 25 zurückgeführt, wodurch ein zusätzlicher Schutz vor Polymerisation erhalten wird.

Das sehr reine Styrol-Überkopfprodukt, das durch Leitung 27 aus der Styrol-Kolonne 25 abgezogen wird, enthält im allgemeinen, je nach Verwendungszweck, mehr als 97 Gew.-% und sogar mehr als 99 Gew.-% Styrol. Wie bereits erwähnt, wird dieses

*(forced flow reboiler)

030043/0181

BAD ORIGINAL

sehr reine Styrol-Überkopfprodukt in dem Rückfluss-Sammelbehälter 29 mit einem Polymerisationsinhibitor vermischt, der die Polymerisation während der Lagerung wirksam verhindert, normalerweise mit TBC. Der grösste Teil des gereinigten Styrols wird über Leitung 35 abgezogen und bis zur Endverwendung gelagert. Das Bodenprodukt in der Styrolkolonne besteht aus Polystyrol, nicht-destilliertem Styrol, Polyäthylbenzol und DNPC-Inhibitor. Diese Fraktion wird aus der Styrol-Kolonne 25 zur Weiterverarbeitung in die Kammer 41* abgelassen. In Fig. 1 bildet diese Kammer 41 den unteren Teil der Styrol-Kolonne 25. Sie kann jedoch auch eine getrennte Anlage sein. In der Kammer 41 wird das zurückgebliebene Styrol aus dem Bodenprodukt der Styrol-Kolonne entfernt und in diese Kolonne zurückgeführt. Ein Kocher 45 erhitzt das durch Pumpe 43 in Umlauf gebrachte Bodenprodukt in Kammer 41. Der in Kammer 41 entstehende Teer wird kontinuierlich über Leitung 49 aus dem System abgezogen.

Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Teil des Teers, der erhebliche Menge an DNPC-Inhibitor enthält, über Leitung 47 in die Äthylbenzol-Kolonne 13 zurückgeführt. Die zurückgeführte Teermenge kann in beliebiger Weise in die Äthylbenzol-Kolonne 13 gegeben werden. Wie bereits oben erwähnt, werden die besten Ergebnisse erhalten, wenn man den Teer an einer Stelle der Äthylbenzol-Kolonne einführt, die gewährleistet, dass die Verteilung des DNPC-Inhibitors mit der Verteilung des Styrols in der Kolonne übereinstimmt. Zweckmässigerweise wird daher der zurückgeführte Teer in die, über Leitung 11 in die Äthylbenzol-Kolonne 13

* (Blitzverdampfungskammer, "flash pot")

strömende Beschickung gegeben. Gegebenenfalls können auch zusätzliche Mengen an DNPC enthaltendem Teer zu anderen Stellen der Destillationsanlage zurückgeführt werden, z.B. über Leitung 51 in die B-T-Kolonne 5. Durch Rückführung des DNPC enthaltenen Teers kann der DNPC-Inhibitor wiederverwendet werden, und es werden erheblich geringere Mengen an frischem Inhibitor für das Verfahren benötigt. Ausserdem ist die Teer-Rückführung ein einfacher Weg, die Inhibitorkonzentration in der Destillationsanlage zu erhöhen, insbesondere in der kritischen Äthylbenzol-Kolonne, in der, wie oben gezeigt, etwa 80 % des gesamten, während der Destillation gebildeten thermischen Polymerisats entstehen.

Fig. 2 erläutert die Anwendung des erfindungsgemässen Destillationsverfahrens auf eine weitere, typische Destillationsanlage für Styrol. Eine Styrolbeschickung wird in den mittleren Teil der Rückführungskolonne 63 eingeführt, die vorzugsweise parallel verlaufende Destillationswege aufweist. Der DNPC-Inhibitor, vorzugsweise in Form einer Lösung in flüchtigem Kohlenwasserstoff-Verdünnungsmittel, wird durch Leitung 65 in die Rückführungskolonne 63 eingespeist. Der untere Teil der Kolonne 63 wird durch Kocher 67 mit Wärme versorgt. Vorzugsweise wird der als Verdünnungsmittel dienende Polyäthylbenzolerückstand über Leitungen 69 und 70 in die Kocher 67 geführt.

Ein Überkopfprodukt aus Benzol, Toluol und Äthylbenzol wird durch Leitung 71 abgezogen und anschliessend in Destillationskolonne 73 fraktioniert. In Kolonne 73 werden Benzol und Toluol

030043/0181

als Überkopffraktion abgezogen und zur weiteren Verwendung kondensiert. Ein Äthylbenzol-Bodenprodukt wird durch Leitung 79 abgezogen und zur Verwendung in einer Äthylbenzol-Dehydrierungsvorrichtung zurückgeführt. Kocher 75 versorgt die B-T-Kolonne 73 mit der benötigten Destillationswärme. Da sich in der B-T-Kolonne 73 kein polymerisierbares aromatisches Vinylmaterial befindet, wird dort auch kein Inhibitor benötigt.

Das Bodenprodukt aus der Rückführungskolonne 63, das Polystyrol, nicht-destilliertes Styrol, Polyäthylbenzol und DNPC-Inhibitor enthält, wird über Leitung 81 abgezogen und durch Pumpe 83 in den oberen Teil der Styrol-Kolonne 87 befördert. Gegebenenfalls kann durch Leitung 85 ungereinigtes Styrol in den unteren Teil der Styrol-Kolonne 87 geführt werden. Ein Kocherkreislauf aus einem Kocher 89 und Pumpe 90 ist mit der Styrol- oder Endverarbeitungskolonne 87 verbunden, um dieser Kolonne die erforderliche Wärme zuzuführen. Das gereinigte Styrol-Überkopffprodukt wird durch Leitung 91 in den Rückfluss-Sammelbehälter 93 abgezogen und dort mit TBC vermischt, das über Leitung 95 zuströmt. Ein Teil dieses Produktes wird durch Leitung 99 als Rückfluss in die Styrol-Kolonne 87 zurückgeführt. Der grösste Teil des gereinigten Styrols wird durch Leitung 97 abgezogen und gelagert.

Das Bodenprodukt aus der Styrol-Kolonne wird zur weiteren Verarbeitung in die Kammer 101 ("flash pot") geleitet, die mit einem geeigneten Kocherkreislauf aus Kocher 103 und Pumpe 105 versehen ist, um

030043/0181

BAD ORIGINAL

die weitere Fraktionierung des Bodenproduktes zu erleichtern. Der während der Destillation gebildete Teer wird durch Leitung 107 abgezogen. Gemäss der bevorzugten Ausführungsform, wird ein Teil dieses Teers durch Leitung 109 in die Rückführungs-kolonne 63 zurückgeführt, um Inhibitor zu sparen und die Inhibitorkonzentration in dieser Kolonne zu erhöhen.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Destillationsverfahrens kann, im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren, die Destillationsvorrichtung mit erhöhter Geschwindigkeit betrieben werden, da die Verteilung und Konzentration des DNPC-Inhibitors in der Destillationsanlage optimal ist. Indem man die Verteilung des DNPC-Inhibitors/ⁱⁿder aromatischen Vinylverbindung jeweils in Abhängigkeit von der betreffenden Stelle in der Vorrichtung wählt, wird eine wesentlich geringere Menge an thermischem Polymerisat gebildet als bei den bekannten Destillationsverfahren. Daher kann mit höherer Temperatur und höherem Druck gearbeitet werden, ohne daß sich unerwünscht große Mengen an thermischem Polymerisat bilden. Auf diese Weise läßt sich die Destillationsgeschwindigkeit erhöhen, ohne daß die Polymerisation über das Maß ansteigt, das bisher als annehmbar angesehen wurde.

Ein weiterer Faktor, der, im Gegensatz zu den bekannten Verfahren, den Betrieb der Destillationsvorrichtung mit erhöhter Geschwindigkeit gestattet, ist die Tatsache, dass das erfindungsgemäße Inhibitorsystem bei normalen Temperaturen wesentlich wirksamer ist als die bekannten Inhibitoren und somit

030043/0181

BAD ORIGINAL

höhere Destillationstemperaturen und höhere Drücke zulässt. Auch dies ermöglicht eine Erhöhung der Destillationsgeschwindigkeit, ohne dass die Polymerisation über das annehmbare Maß ansteigt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren kann das während der Destillation angesammelte Bodenmaterial abgezogen und wegen seines Heizwertes verwendet oder weiterverarbeitet werden. Dies ist ein weiterer, wesentlicher Vorteil gegenüber bekannten Verfahren zur Vakuumdestillation von aromatischen Vinylverbindungen, bei denen die Polymerisationsinhibierung durch Schwefel oder durch Schwefel in Kombination mit anderen chemischen Inhibitoren erfolgt. Bei den bekannten Verfahren wird ein wertloser, nicht-wiederverwendbarer Bodensatz erhalten, der stark umweltverschmutzend ist und daher Beseitigungsprobleme aufwirft.

Bei der Gewinnung des erfindungsgemässen Destillationsproduktes stellt man fest, dass ein höherer Prozentsatz an reiner, leicht polymerisierbarer, aromatische Vinylverbindung in unpolymerisierter Form erhalten wird. Die konzentrierten Destillationsrückstände besitzen eine geringere Viskosität als die durch bekannt. Verfahren erhaltenen und lassen sich daher leichter handhaben und z.B. durch Pumpen oder dgl. aus der Vorrichtung entfernen.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

030043/0181

BAD ORIGINAL

Beispiel 1

Es wurden 50 g Styrol, das frei von tert.-Butylkatechin (TBC) war, in einen 100-ccm-Kolben mit Rührvorrichtung gegeben. Der Kolben war ausserdem mit einem, zur Luft offenen Rückflusskühler versehen. Dann wurden 400 ppm 2,6-Dinitro-p-cresol in den Kolben gegeben. Kolben und Inhalt wurden in einem, durch Thermostat geregelten Ölbad auf $115^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Periodisch wurden 1-ccm-Proben Styrol dem Kolben entnommen und mit 3 ccm Methanol vermischt, um den qualitativen Polymerisationsgrad zu bestimmen. Nach 5 Stunden zeigte sich noch immer keine merkliche Ausfällung an polymerem Styrol, was erkennen liess, dass diese Nitroverbindung ein wirksames Mittel zur Verzögerung der Polymerisation während der Styroldestillation ist.

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde mit Divinylbenzol anstelle von Styrol wiederholt. Es wurden praktisch gleichwertige Ergebnisse erzielt.

030043/0181

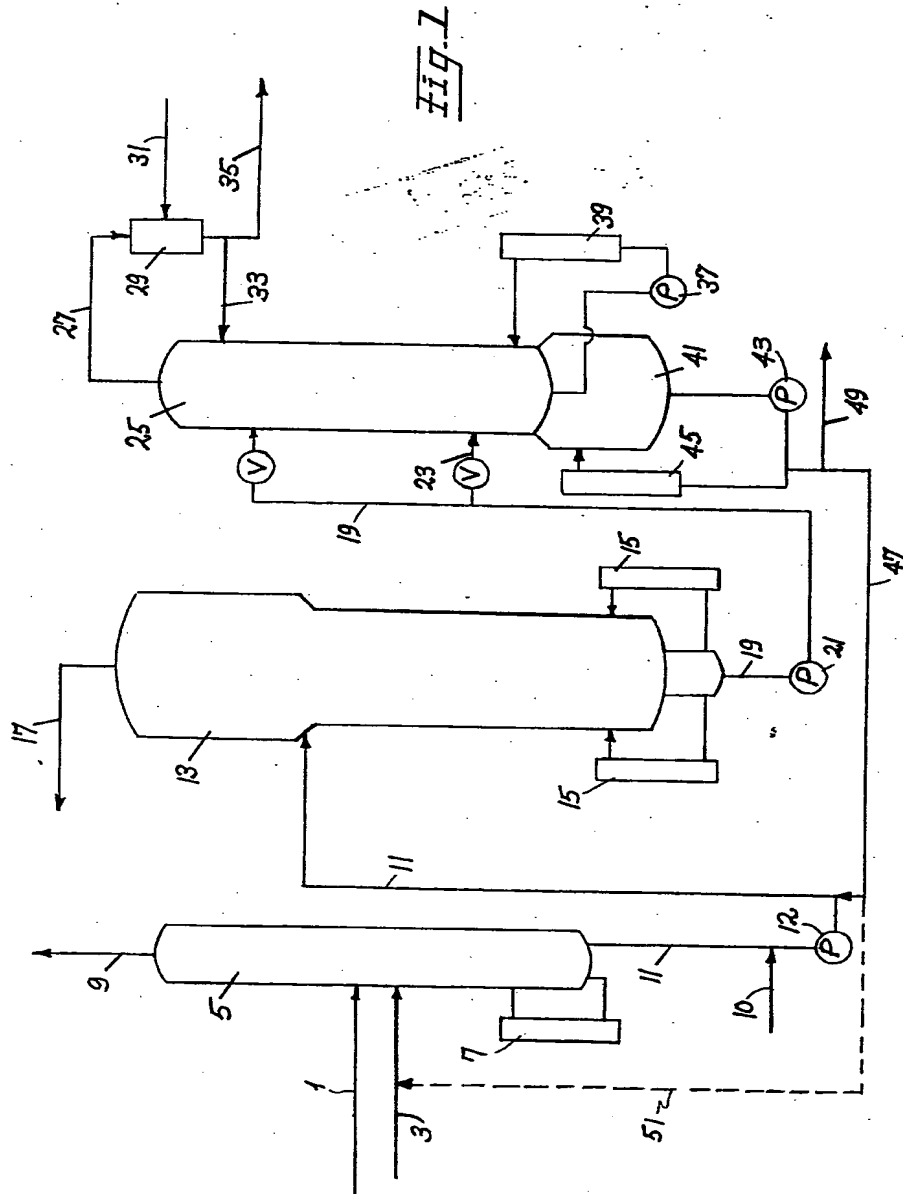
BAD ORIGINAL

33
Leerseite

GERMANY

- 35 -
2914226

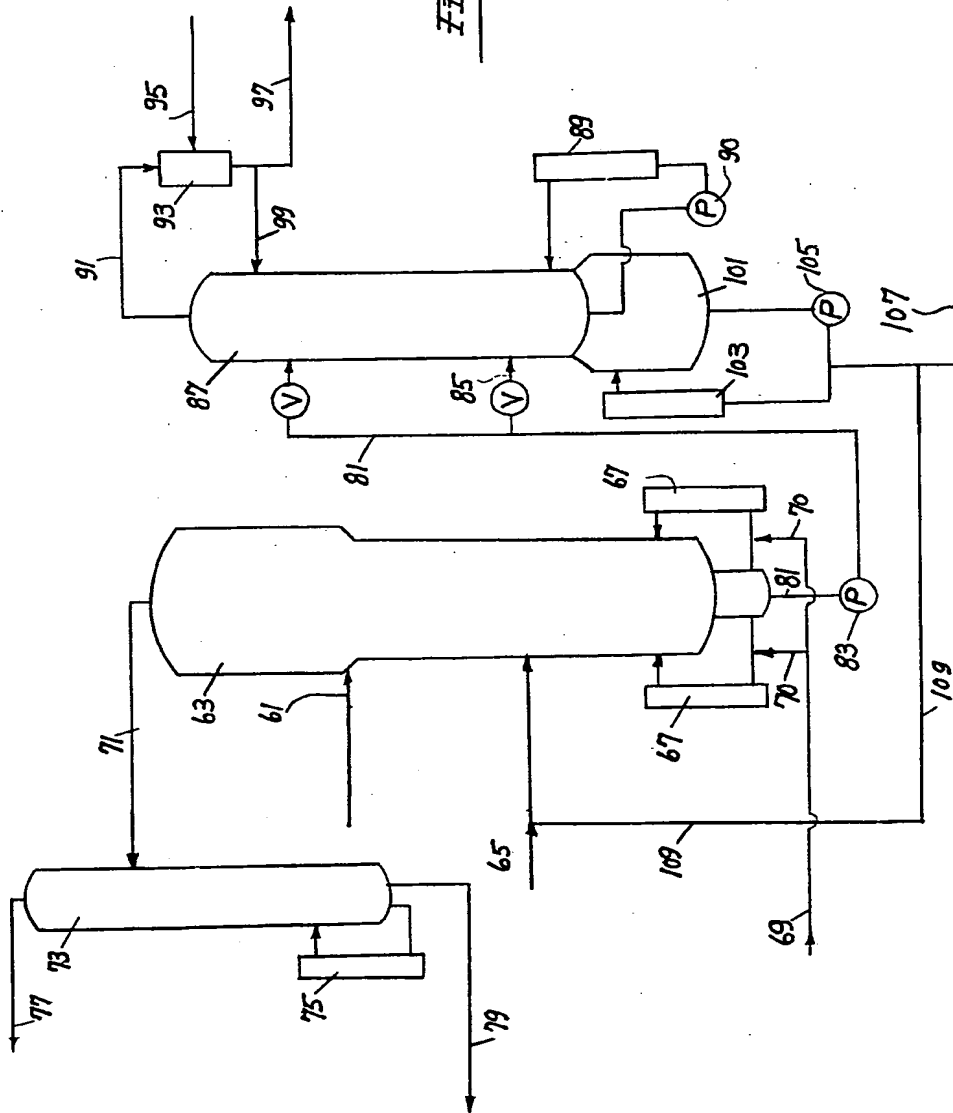
Nummer: 29 14 226
Int. Cl. 2: C 07 C 15/44
Anmeldetag: 9. April 1979
Offenlegungstag: 23. Oktober 1980



030043/0181

ORIGINAL INSPECTED
ORIGINAL DRAWING

Fig. 2.



030043/0181

ORIGINAL INSPECTED